

Title	The Synergistic Effect in Solvent Extraction. The Effect of the Chelating Ligands on the Stability Constant of Lutetium - Diketonate Adducts with TOPO( Abstract_要旨 )
Author(s)	Honjyo, Takaharu
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1969-05-23
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/213158">http://hdl.handle.net/2433/213158</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

【 24 】

氏 名	本 淨 高 治 ほん じょう たか はる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 154 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>The Synergistic Effect in Solvent Extraction. The Effect of the Chelating Ligands on the Stability Constant of Lutetium <math>\beta</math>-Diketonate Adducts with TOPO</b> (溶媒抽出における協同効果 ルテチウムの $\beta$ ・ジケトンキレートと TOPO との付加錯体の安定度定数に及ぼすキレート剤の効果)
論文調査委員	(主 査) 教 授 重 松 恒 信 教 授 藤 永 太 一 郎 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

論文は、主として3価の希土類元素の  $\beta$ ・ジケトンキレートと種々のルイス塩基との付加錯体形成反応に基づく協同効果について、溶媒抽出反応における諸平衡を解析し、キレートの抽出平衡定数、付加錯体の安定度定数を求めて、協同効果を支配する諸因子を明らかにしたものである。

主論文では、ルテチウムの  $\beta$ ・ジケトンキレートとトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) とのベンゼン中での付加錯体形成反応に及ぼす  $\beta$ ・ジケトン末端基の効果を検討している。 $\beta$ ・ジケトンとして脂肪族置換体：アセチルアセトン (AA), ジプロピオニルメタン (DPM), ピバロイルアセトン (PvA), ジイソブチリルメタン (DBM), ジピバロイルメタン (DPvM); 芳香族置換体：ベンゾイルアセトン (BzA), ナフトイルアセトン (NtA), ジベンゾイルメタン (DBzM); トリフルオルメチル置換体：トリフルオルアセチルアセトン (TFA), フロイルトリフルオルアセトン (FTA), テノイルトリフルオルアセトン (TTA), ベンゾイルトリフルオルアセトン (BFA), ヘキサフルオルアセチルアセトン (HFA) を用い、ルテチウムの分配は<sup>177</sup>Luをトレーサーとして用いて放射能測定によって求め、また、付加錯体形成反応に対する温度効果を調べ、見掛けのエンタルピー変化を求めている。その結果、つぎのような興味ある重要な結論を得ている。

ルテチウム— $\beta$ ・ジケトン—ベンゼン抽出系では、トリフルオルメチル基をもつ  $\beta$ ・ジケトンによって、より低いpH域でルテチウムが抽出される。 $\beta$ ・ジケトンの末端基にフェニル基、テノイル基、ピバロイル基のような大きい親有機性基が入るとルテチウムの抽出率を高めるが、水に溶解性を示す  $\beta$ ・ジケトンではルテチウムの抽出が不完全になる。ルテチウム抽出の際のpH<sub>1/2</sub> (抽出率50%の時のpH) と  $\beta$ ・ジケトンのpK<sub>D</sub> (酸解離定数K<sub>D</sub>) が関係し、pK<sub>D</sub>の大きいもの程pH<sub>1/2</sub>も大きい。

ルテチウム— $\beta$ ・ジケトン—TOPO—ベンゼン抽出系では、つぎのようになる。(1)ルテチウムの  $\beta$ ・ジケトンキレートとTOPOの付加錯体の安定度は  $\beta$ ・ジケトンの末端基により、脂肪族基 (AA, DPM < PvA, DBM, DPvM) < 芳香族基 (BzA < NtA < DBzM) < トリフルオルメチル基 (TFA < FTA < TTA < BFA

《HFA)の順に増大し、大きい協同効果が現われる。また、付加錯体の安定度定数は抽出平衡定数とも関係があり、抽出平衡定数の大きいもの程大きい。これらの効果をトリフルオルメチル基の電子吸引効果、および芳香族基とキレート環との共鳴によるとしている。(2)HFA錯体以外のルテチウムキレートは、その1分子にTOPOの1分子の結合した付加錯体を形成、この場合末端基の立体障害は認められない。トリフルオルメチル基2個をもつHFAキレートにはTOPO2分子が付加する。(3)ルテチウムの $\beta$ ・ジケトンキレートのTOPO付加錯体の安定度は温度の低い程大きくなる傾向を示すが、逆にキレート自身の安定度は小さくなる。有機相での付加錯体形成反応における見掛けのエンタルピー変化 ( $-\Delta H$ , Kcal/mole) は、DPM (5.5), BzA (5.9), BFA (8.6) で、キレートと TOPO との付加錯体の結合の強さは水素結合程度のものである。

参考論文1～6は、いずれも協同効果に関する研究であって、参考論文1では、酸素原子および窒素原子含有塩基のユーロピウム-BFAキレート抽出への効果、参考論文2では、希土類元素-BFAキレート-n・ヘキシルアルコール、-リン酸トリブチル、あるいは-TOPO系抽出における金属のイオン半径と付加錯体の安定度の関係、参考論文3では、ユーロピウム-BFA抽出系に対するカルボン酸の効果、参考論文4では、スカンジウム- $\beta$ ・ジケトン-TOPO系での $\beta$ ・ジケトン末端基の効果、を詳細に検討している。参考論文5では、協同効果をコバルトの分折に応用、参考論文6では、協同効果の原因となる付加錯体の性質を調べている。いずれも興味ある結論と重要な知見を与えている。

参考論文7は、速中性子放射化分析をけい酸の定量に応用したものである。

## 論文審査の結果の要旨

金属キレートの溶媒抽出は、金属の簡便な分離、精製法として分析化学、放射化学などの分野で広く用いられるが、溶液内の金属錯体の定量的な研究にも有効な手段として用いられるようになった。金属キレート抽出系に、アルコール、ケトン、アミン、複素環化合物などのルイス塩基が存在すると、金属の有機相への分配が著しく増大する現象、すなわち協同効果が現われることがある。この現象は、溶媒抽出において重大な意味があり、有機相中で金属キレートと有機塩基との付加錯体形成に起因するものである。協同効果は種々の抽出系で見出されているが、その機構や付加錯体の性質については、種々の立場から検討されているが、不明の点が多い。

申請者は、主として3価の希土類元素の $\beta$ ・ジケトンキレートと種々の有機塩基との付加錯体形成反応に基づく協同効果に影響する因子および付加錯体の性質について、金属イオン、キレート剤、有機塩基、有機溶媒を適当に選択し、溶媒抽出反応における諸平衡を解析してキレートの抽出平衡定数、付加錯体の安定度定数を求め、詳細な検討を加えて興味ある結論を得ている。

主論文では、ルテチウムの $\beta$ ・ジケトンキレートとトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) とのベンゼン中での付加錯体形成反応に及ぼす $\beta$ ・ジケトン末端基の効果を検討している。 $\beta$ ・ジケトンには脂肪族置換体、芳香族置換体、トリフルオルメチル置換体の13種を用いた。また、付加錯体形成反応に及ぼす温度効果を調べ、見掛けのエンタルピー変化の値も求めている。その結果、つぎのような結論を与えた。

(1) ルテチウムの  $\beta$ ・ジケトンキレートとTOPOとの付加錯体は、 $\beta$ ・ジケトンの末端置換基が脂肪族基、芳香族基、トリフルオルメチル基の順に安定度が増大し、大きい協同効果が現われる。この傾向はトリフルオルメチル基の電子吸引性、および芳香族基とキレート環との共鳴効果によるものとしている。

(2) ヘキサフルオルアセチルアセトン錯体以外は、ルテチウムキレートはその1分子にTOPO1分子を付加する。この場合末端基の立体障害は認められない。ヘキサフルオルアセチルアセトンキレートはTOPO2分子を付加する。

(3) ルテチウムの  $\beta$ ・ジケトンキレートとTOPOとの付加錯体形成反応の見掛けのエンタルピー変化から考えると、付加分子の結合の強さは水素結合程度である。

これらの結果は、希土類元素の協同効果を利用した抽出分離の際のキレート剤の選択、および新しい  $\beta$ ・ジケトン試薬の開発に対し重要な示唆を与えている。

参考論文1～4は、いずれも主論文と同様、協同効果に関する研究であって、有機塩基、金属、抽出溶媒、キレート剤などの効果を詳細に検討したものであり、また、参考論文5は、協同効果の分析化学的应用、参考論文6は、生成付加錯体の性質につき検討したものである。参考論文7は、中性子放射化をけい酸の定量に応用したものである。

これを要するに、申請者の論文は、希土類元素- $\beta$ ・ジケトンキレート抽出系に対する協同効果に影響する諸因子を詳細に検討し、興味ある重要な知見と結論を与えたもので、溶媒抽出と関連する化学の分野に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。